

イオン液体中に閉じ込められた水のナノ構造とダイナミクス

阿部 洋

(防衛大学校 機能材料工学科)

Nano-confined Water and its Dynamics in Ionic Liquid

Hiroshi Abe

Department of Materials science and Engineering, National Defense Academy

ABSTRACT

Nano-confined water (“water pocket”) was realized in ionic liquid. Static structure of the water pocket was examined by a complementary use of small angle X-ray and neutron scattering. The size of the “water pocket” was evaluated to be 20 ~ 30 Å and varied depending on temperature and water concentration. Dynamics of the water pocket was obtained by quasielastic neutron scattering (QENS). Compared with the bulk water, slow water diffusion in the water pocket was clarified by the QENS.

Keywords: *Ionic liquids, Water pocket, Small angle neutron scattering, Quasielastic neutron scattering*

1. はじめに

身の回りで多くの人々に最も知られている分子の一つに水が挙げられる。単純な分子構造を有する水は日常生活の中でもその異常性（4 °C の密度の極大）を垣間見ることができる。温度変化に圧力依存性を加えると、水の複雑性がより一層はつきりする。温度-圧力にあらわれる数多くの結晶相[1]、高密度アモルファス氷や低密度アモルファス氷[2, 3]などは水の多様性の一端を示している。最近の分子動力学（MD: Molecular Dynamics）シミュレーションで、ゼオライトに似た構造を持つ氷（エアロアイス）が安定に存在することが予測された[4]。負圧でエアロアイスの密度は、空気よりも軽くなる。また、相変化の経路依存性も古くから指摘されていて、水が典型的な複雑性液体・非平衡液体であることがわかる。ice VII（2つのネットワークが互いに入り込んだ2重構造）の形成過程で、経路によって中間相が出現することがMD計算によって示唆された[5]。一方、水のプロトン輸送は古くから Grotthuss 機構[6]で議論されている。ビリヤードの玉突きのようなプロトン輸送は電気化学の速度論や酸塩基触媒反応における水溶媒の分子的振舞いの理解に重要なヒントを与える。色素増感太陽電池で利用されるポリヨウ素も Grotthuss 機構で説明されることは興味深い[7]。また、ナノ領域に閉じ込められた水のダイナミクスが詳細に調べられている[8, 9]。直径 21 Å の均一な一次元の細孔を有する多孔性シリカに閉じ込められた水は結晶化しない。さらに、中性子準弾

性散乱（QENS: QuasiElastic Neutron Scattering）によって、ナノ領域に閉じ込められた自己拡散係数の値はバルク水の値よりも小さくなることが分かった。閉じ込め効果による緩和時間の大きな分布が原因として考えられる。

我々のグループでは、従来の固体中の『束縛された閉じ込め』と異なる液体中の『ゆるい閉じ込め』に着目し、静的な凝集構造・水素結合と動的な挙動を明らかにする。ナノスケールでゆるく閉じ込められた水から新たな『ナノ不均一工学』の可能性を探る。

2. イオン液体のナノ不均一構造

イオン液体はカチオンとアニオンからなる単純な分子系であり、かつ、室温で液体状態となる不思議な熔融塩である[10]。蒸気圧がほとんどなく、難燃性である。また、熱的、化学的、電気化学的安定性が非常に高いので、グリーンケミストリ[11]や電気化学デバイス[12, 13]などに応用されている。

イオン液体の液体構造はナノ不均一性で特徴づけられる。Lopes and Padua の MD 計算によって、ナノ不均一構造が予測された[14]。イオン液体は、非対称な側鎖をもつ 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム ($C_n\text{mim}^+$) カチオンと PF_6^- , bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSI) アニオンである。非分極部位であるアルキル鎖の長さは n で表される。 n に比例して極性・非極性ナノドメインが発達する。さらに、Triolo らのグループによ

って、ナノ不均一性に由来する X 線回折のプレピークが観測された[15]. 当初、プレピークはナノドメインに直接対応していると解釈されていた. しかし、Lopes らのグループの系統的な計算[16]から、ナノ不均一性に起因する分子間と分子内の 2 体相関関数によってプレピーク強度と位置が説明できることが分かった. いろいろなナノ不均一構造が提唱されているが、イオン液体のナノ不均一構造の多様性はカチオンとアニオンの組み合わせに比例して多くなる. 最近、イオン液体のナノ不均一構造の多様性に関するレビューが報告されている[17].

イオン液体の特徴を示すために、イオン性（長距離力）と有機性（短距離力）を導入した Cage Energy Landscape (CEL) というアイデアが提案された[18]. 自由エネルギー面の多くの小さな谷の深さと傾きが無機塩、イオン液体、有機溶媒によって異なることを示し、イオン液体の特異性がイオン性と有機性を併せ持つことに起因していると主張している. 実験で、 $n = 6$ を境にイオン性から有機性へ乗り替わることが示された[19, 20]. $[C_n\text{mim}][\text{TFSI}]$ ($2 \leq n \leq 10$) の TFSI⁻ のコンフォメーションの不連続性が $n = 6$ で現れる. これらの結果は $n > 6$ のプレピークの強度増大[21] と関係がある. また、有機性が大きく、かつ、十分にナノ不均一性が発達している $[C_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ は高压下で不均一構造が消失することが分かった[22]. 室温の 2 GPa 付近で、のプレピークが消失し、高压下ではナノ不均一性よりもパッキング効率を優先する.

これまで『純粋な』イオン液体の構造と特性が精力的に調べられてきた. しかし、イオン液体の応用が進むにつれて、イオン液体の第 4 の展開として、イオン液体+溶媒の混合系が注目されている[23]. 例えば、 $[C_8\text{mim}][\text{NO}_3]-x \text{ mol}\% \text{ H}_2\text{O}$ の系で、イオン液体中の水の閉じ込めが Voth らのグループの MD で可視化された[24]. 水の低濃度領域では、水分子がナノドメイン境界に点在する. $[C_4\text{mim}][\text{BF}_4]-\text{H}_2\text{O}$ 系でも、 $C_4\text{mim}^+$ カチオンと H_2O が反発することが計算された[25]. 水分子がナノドメイン境界に掃きだされる Voth の MD 計算と矛盾しない. 一方、75 mol% H_2O 以上で、ある大きさの水の凝集が生じる. イオン液体中に閉じ込められた水の凝集体 (“water pocket”) は、95 mol% 以上の水分子のパーコレートによって消滅する. 高濃度領域の水の拡散定数の増大に伴い、カチオンとアニオンの拡散定数も急激に大きくなる. つまり、95 mol% 以上ではカチオンとアニオンの相互作用は非常に弱くなることが分かる. 最近、イオン液体と水混合系のナノ不均一性と階層性もレビューされている[26].

3. イオン液体中に閉じ込められた “water pocket”

3.1 イオン液体-水混合系の状態図

$[C_4\text{mim}][\text{NO}_3]-\text{H}_2\text{O}$, $[C_4\text{mim}][\text{NO}_3]-\text{D}_2\text{O}$ を中心に研究を進めてきた. その一つの理由に、安定な 3

つの $C_4\text{mim}^+$ カチオンのコンフォメーション (TT, GT, G'T) [27] がラマン分光によって定量的に評価できるためである. TT, GT, G'T の幾何学的な関係はアルキル鎖の 120° 回転で表される (Fig. 1). $C_8\text{mim}^+$ カチオンはコンフォメーション自由度が多く、かつ、ラマン分光でもコンフォメーションを同定できない. また、 $[C_4\text{mim}][X]-\text{D}_2\text{O}$ 系では、簡単に H/D 交換が起きることは良く知られている[28]. イミダゾリウム環の C_2 の H が D に交換して (Fig. 1), カチオンのコンフォメーション比も変化する. しかし、 $[C_4\text{mim}][\text{NO}_3]-\text{D}_2\text{O}$ は H/D 交換がなく、水の濃度に対してコンフォメーション比も一定である. 従って、Voth らの $[C_8\text{mim}][\text{NO}_3]-\text{H}_2\text{O}$ の MD 計算[24]も考慮して、 $[C_4\text{mim}][\text{NO}_3]$ イオン液体を選択した. 結晶構造や固体の状態 (結晶, アモルファス, 結晶+アモルファス) によって、液体状態の特徴を推定することができる. イオン液体の相互作用は、電荷 (スカラー), 双極子モーメント (ベクトル), 配位数 (トポロジー) が競合し、固体の状態が決まるからである. 低温の複雑な相挙動は X 線回折+示差熱走査型熱量計 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) の同時測定 (SmartLab, リガク) を用いて調べられた[29, 30]. その場観察によって、マクロな状態変化 (DSC) とミクロな分子相関 (X 線回折) が同じ状態でプローブできるので、複雑な相変化を正確に決めることができる.

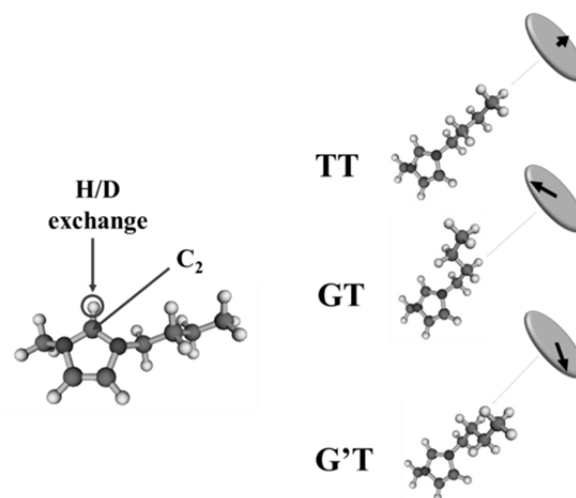


Fig. 1. E/D exchange site of $C_4\text{mim}^+$ cation. Three stable conformers of $C_4\text{mim}^+$ cation.

$[C_4\text{mim}][\text{NO}_3]-\text{D}_2\text{O}$ のキネティックな状態図を Fig. 2(a) と Fig. 2(b) に示す[31]. 次節で述べる “water pocket” が現れる水の濃度領域は図の矢印の範囲で示される. 冷却過程 ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) では、部分的な結晶化も見られるが、広い濃度領域でアモルファス化する (Fig. 2(a)). 冷却条件や熱履歴によって、アモルファス中にわずかな結晶が生じる場合、C+A と表記する. 94 mol% D_2O ($=x_i$) 以上の冷却過程で氷の結晶が現れる (ブラッグ反射から、氷の結晶とイオン液体の結晶は簡単に区別することができる). 一方、昇温過程 ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) で

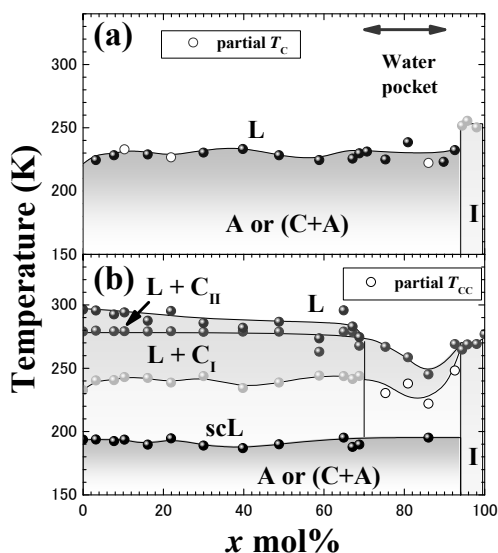


Fig. 2. Kinetic phase diagrams determined by the simultaneous measurements. (a) cooling process; (b) heating process. L and A are, respectively, liquid and amorphous phases in the $[C_4mim][NO_3]-D_2O$ mixtures. C_1 and C_{II} are two forms of the $[C_4mim][NO_3]$ crystal phases. The I phase reveals the crystal ice of D_2O .

は、非常に複雑な状態図が得られた (Fig. 2(b)). 明らかに $x=70$ mol% (x_{IL}) と $x=94$ mol% (x_1) で相変化が大きく異なる. $x < x_{IL}$ で、過冷却液体からの低温結晶化 (Cold crystallization) によって C_1 相が生じる. さらに加熱すると別の結晶相 (C_{II}) が現れる. それぞれの結晶構造は monoclinic (C_1), orthorhombic (C_{II}) である[31]. 水を含むイオン液体の結晶構造と『純粋な』イオン液体の結晶構造は異なる. $x_{IL} < x < x_1$ の領域では, C_{II} 相が現れず, C_1 相も部分的にしか形成されない. ここで、重要な点は $x < x_1$ での冷却・昇温過程で、氷の結晶化は観測されないことである. つまり、この広い水濃度領域で、イオン液体中の水は全てアモルファ

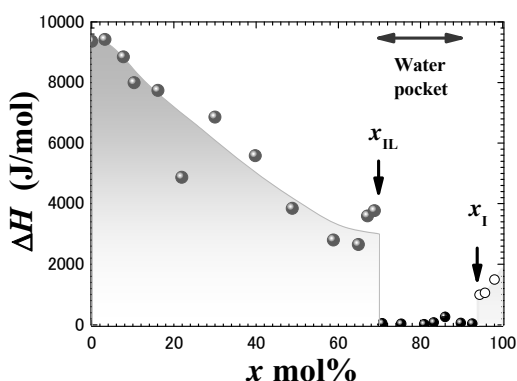


Fig. 3. Water concentration dependence of enthalpy. Enthalpy for the crystallization of $[C_4mim][NO_3]$ and D_2O was calculated from DSC trace. Below $x = 70$ mol% (x_{IL}), crystal $[C_4mim][NO_3]$ existed obviously. Above x_1 (94-100 mol%), a single phase of crystal ice was formed.

DSC 測定からエンタルピー変化 (ΔH) が求められる (Fig. 3). イオン液体が優勢な濃度領域から水が支配的になる濃度領域へ乗り換わる中間状態 ($x_{IL} < x < x_1$) で (ΔH) がほぼゼロになる. この領域の不安定性は自明である. $x < x_{IL}$ では、水の濃度増大と共にイオン液体の結晶化に伴うエンタルピー変化が徐々に小さくなる. これはイオン液体が水によって結晶化量が低下し、アモルファスの体積が増大することに対応する. 一方、高濃度領域 ($x_1 < x$) では、結晶氷のエンタルピー変化だけが観測される. ここで、エンタルピー変化が不連続に変化する x_{IL} と x_1 の間の領域における系の不安定性と“water pocket”と大きく関わることを次節に述べる. このような ΔH の不連続性はプロトン性イオン液体-水混合系にも見られる [32].

3.2 “Water pocket”の静的構造

X 線小角散乱 (SAXS: Small Angle X-ray Scattering) から、 $[C_4mim][NO_3]-80$ mol% D_2O 溶液中でタンパク質であるリゾチームが部分的にホールディングしていることが分かった[33]. MD シミュレーション[24]で予測された水の凝集体と何らかの関係があると考え、SAXS (BioSAXS, リガク) と中性子小角散乱 (SANS: Small Angle Neutron Scattering; TAIKAN: BL15, J-PARC) の実験を行った[34, 35]. 重水素 (D) の非常に小さい X 線の原子散乱因子と大きい中性子散乱断面積のコントラスト (X 線と中性子の相補性) を用いて、隠された D_2O の情報を抽出する. $[C_4mim][NO_3] - 80$ mol% D_2O の SAXS と SANS を Fig. 4 に示す. Q は散乱ベクトルで、 $Q = 4\pi(\sin\theta)/\lambda$ となる. SAXS には明瞭なピークが観測されないのに対し、SANS では水の凝集体 (“water pocket”) に起因するピークが現れた. 平均サイズは 20 \AA 程度である. 40 \AA の大きさのリゾチームの半分なので、“water pocket”に浸されたリゾチームの部分が巻き戻ると考えられる.

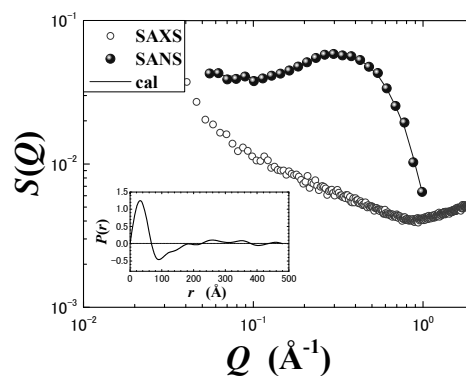


Fig. 4. SAXS of $[C_4mim][NO_3] - 80.0$ mol% D_2O and SANS of $[C_4mim][NO_3] - 77.8$ mol% D_2O . Blue curve reveals *ab initio* simulation results (ATSAS program package). Pair-distance distribution functions, $P(r)$, of $[C_4mim][NO_3]-77.8$ mol% D_2O .

“Water pocket”の濃度依存性と温度依存性を可視化するために、ATSAS プログラムパッケージで解析・シミュレーションを行った[36]。まず、SANS ピークを再現するような distance distribution function, $P(r)$, を求める (Fig. 4)。 r の大きいところの $P(r)$ の小さい振動は“water pocket”間の相関が長距離まで及ぶことを示している。Fig. 4 の曲線は $P(r)$ をフーリエ変換したもので、実験結果とよく合っている (いろいろな小角散乱モデルでフィットできなかった)。 $P(r)$ はイオン液体と水のペアの近似的な 2 体相関関数である (カチオンとアニオンを同種として近似)。2 体相関関数を 1 次元化した $P(r)$ は、可視化のためのシミュレーションで良い拘束条件となり、逆モンテカルロ法などの計算の発散を防ぐ[37]。また、 $P(r)$ が部分的に負になるのは、2 体相関関数では不十分であることを意味する。厳密に解析するには、(i) 3 種類の 2 体相関関数[38]、もしくは(ii) 3 体相関関数[37]が必要になる。異常散乱を用いた 3 元合金の散漫散乱測定から、一つの 2 体相関関数をフーリエ変換した強度が負になった[39]。また、カチオン-アニオン-水を考慮した 3 体相関関数を解くにはコヒーレントな X 線を用いたスペckルの実験を行わなければならない[40]。従って、本研究では 2 体近似の $P(r)$ を参照したビーズ・モデリング法 (*ab initio* モデリング) で “water pocket” を最適化した。シミュレートされた “water pocket” の水濃度・温度依存性を Fig. 5 に示す (イオン液体は省略)。70 mol% $< x < 90$ mol% D_2O の濃度領域で “water pocket” が形成される。液体中にナノスケール閉じ込められているにもかかわらず、“water pocket”の大きさの分布はほとんど単分散である。但し、SANS ピークからのシミュレーション結果なので、SANS ピークに寄与しない単独の水分子や孤立した水分子クラスターはシミュレーション・ボックスに現れない。ここで特筆すべきは、水の濃度と温度で “water pocket” の大きさを制御できるという点で、『ナノ不均一工学』の未来に新たな光が灯された。

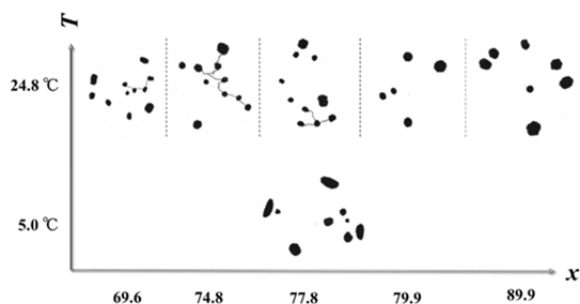


Fig. 5. Simulated water pocket referring to the observed SANS peak. With increasing water concentration, larger water pocket is visualized in real space. Coarsening of the water pocket is simulated at low temperature.

次に、“water pocket” 中の水分子の水素結合が調べられた[26]。 D_2O の OD ストレッチングのラマン・バンドから、バルク水に比べて $[C_4mim][NO_3]$ -80 mol% D_2O の SHB(Strong hydrogen bond)の寄与が小さくなる。ナノスケールの閉じ込めによって水素結合が弱くなる傾向は、他の閉じ込め[41]にも見られる。また、Fig. 5 はある時間の “water pocket” のスナップショットで、イオン液体のナノドメインの固有のゆらぎの影響を受けて、“water pocket”は有限の寿命で生成・消滅している。イオン液体のナノドメインの緩和時間は長いので “water pocket”の寿命も長くなると予想される。つまり、非常に長い寿命の “water pocket” が SANS ピークとして観察される。

3.3 “Water pocket”のダイナミクス

『純粋な』イオン液体のダイナミクスは非干渉性 QENS で調べられている[42, 43]。イオン液体のナノドメインとアニオン効果に関係した緩和時間の階層性が明らかにされた。ナノ不均一構造に基づいて、速い緩和と遅い 2 つの緩和のアルキル鎖長依存性とアニオン依存性が説明できる。

イオン液体-水混合系の水分子のダイナミクスを調べる前に、混合液の非平衡性を明らかにする。非平衡度は冷却速度に依存する固体の状態変化で見積もることができる。冷却速度が大きくなるにつれてイオン液体の結晶化度が小さくなり、アモルファスのハローパターンが大きくなる[44]。ここで、 $x_{IL} < x < x_1$ の濃度領域の非平衡性について考察する。徐冷の場合、孤立した水がイオン液体の結晶化を促進する。これは、 $x < x_{IL}$ でのイオン液体の結晶化の効果と同じである。一方、冷却速度を大きくすると “water pocket” が初期段階でランダムにアモルファス化して試料全体がひずむ。そのため、イオン液体の結晶化が抑制される。

元々、Cage Energy Landscape (CEL) で説明される『純粋な』イオン液体は結晶多形・結晶化の多経路性を有する非平衡液体である[45]。水を加えることによって、“water pocket”の界面エネルギーが加算され、CEL のエネルギー表面がより一層複雑になる。前述の 2 種類の水の競合と変調された CEL がカップルして、非平衡度が増すと考えられる。

イオン液体中に閉じ込められた “water pocket” の水のダイナミクス調べるために、非干渉性 QENS 実験 (DNA: BL02, J-PARC) を行った。周りの分子と干渉しない非干渉性を利用すると自己相関のみの情報を得ることができる。 C_4mim^+ カチオンにも非干渉性散乱断面積の大きい軽水素 (H) が含まれるので、 $[C_4mim][NO_3]$ - 80 mol% H_2O と $[C_4mim][NO_3]$ - 80 mol% D_2O の二つの試料を測定する必要がある。非干渉性動的構造因子 $S_{IL+H_2O}^{inc}(Q, \omega)$ は、

$$S_{IL+H_2O}^{inc}(Q, \omega) = R(Q, \omega) \otimes [A_{IL} S_{IL}^{inc}(Q, \omega) + A_{H_2O} S_{H_2O}^{inc}(Q, \omega)] + BG, \quad (1)$$

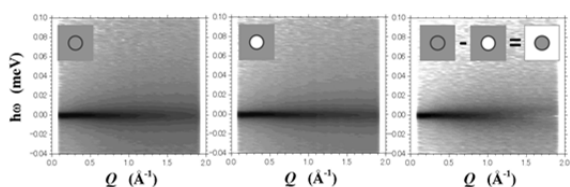


Fig. 6. The dynamic structure factors, $S^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$, of (a) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80.0\text{ mol}\% \text{H}_2\text{O}$, (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80.2 \text{ mol}\% \text{D}_2\text{O}$, and (c) the difference between the H_2O - and D_2O -based mixtures. The intensity is plotted by a logarithmic scale.

と表される[46]. \otimes はコンボリューションで, $R(\mathbf{Q}, \omega)$ は分解能関数である. $S_{\text{IL}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ と $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ はイオン液体と H_2O の非干渉性動的構造因子で, A_{IL} と $A_{\text{H}_2\text{O}}$ はそれぞれのスケール因子である. D_2O の非干渉性散乱断面積は小さいので無視することができる. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80 \text{ mol}\% \text{D}_2\text{O}$ の非干渉性動的構造因子は,

$$S_{\text{IL}+\text{D}_2\text{O}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = R(\mathbf{Q}, \omega) \otimes [A_{\text{IL}} S_{\text{IL}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)] + BG. \quad (2)$$

と簡単になる. Eq. (1) から Eq. (2) の成分を取り除くとカチオンからの寄与がキャンセルして $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ 成分だけが抽出される. $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ の $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80 \text{ mol}\% \text{H}_2\text{O}$ から $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80 \text{ mol}\% \text{D}_2\text{O}$ を差し引いた 非干渉性動的構造因子を $Q\text{-}h\omega$ 上にプロットする. Fig. 6(c) は, イオン液体中にゆるく閉じ込められた“water pocket”からの $S_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ の強度分布である. 明らかに散乱強度が存在するので, H_2O の動的な自己相関に関する情報が含まれていることが分かる. 定量的な評価するために, Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) 関数を導入して解析する. KWW 関数は Eq. (3) で表される[47].

$$f(t) = \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau_R}\right)^\beta\right\}. \quad (3)$$

β ($0 < \beta \leq 1$) は緩和時間分布の広がり程度, τ_R は緩和時間を示す. ある滞在時間 τ_0 でジャンプするジャンプ拡散モデル[48]を導入すると, エネルギー軸上のローレンツ関数の半値半幅 $\Gamma(Q)$ は次のような Q 依存性がある.

$$\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}(Q) = \frac{D_{\text{H}_2\text{O}} Q^2}{1 + D_{\text{H}_2\text{O}} Q^2 \tau_0} \quad (4)$$

$D_{\text{H}_2\text{O}}$ は自己拡散定数である. 観測された $S^{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)$ をローレンツ関数でピークプロファイルフィッティングすると, Fig. 7(a)と Fig. 7(b)のようなピーク分離ができる. ピーク分離で得られた $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}(Q)$ を Q^2 プロットすると Fig. 8 が得られる. 比較のために, $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ のバルク水 (H_2O) の実験データ[49]を破線で示す. Fig. 8 の実線は Eq. (4) を用いた最小自乗法で求められたものである. その結果, “water pocket”の $D_{\text{H}_2\text{O}}$ は $1.8 \times 10^{10} \text{ } \text{\AA}^2\text{s}^{-1}$ で, τ_0 は 20 ps となった (但し, 同じ温度のバルク水は, $D_{\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \times 10^{10} \text{ } \text{\AA}^2\text{s}^{-1}$, $\tau_0 = 22.7 \text{ ps}$ [49]). 従って,

イオン液体中の “water pocket” の拡散はバルク水に比べて遅いことが分かった. 弱い水素結合 (未発達な水素ネットワーク) と遅い拡散は典型的な閉じ込め効果である[50]. ナノスケールの閉じ込め効果によって, “water pocket”の単分散・弱い水素結合・遅い拡散という有益な情報が得られたことは大きな収穫である.

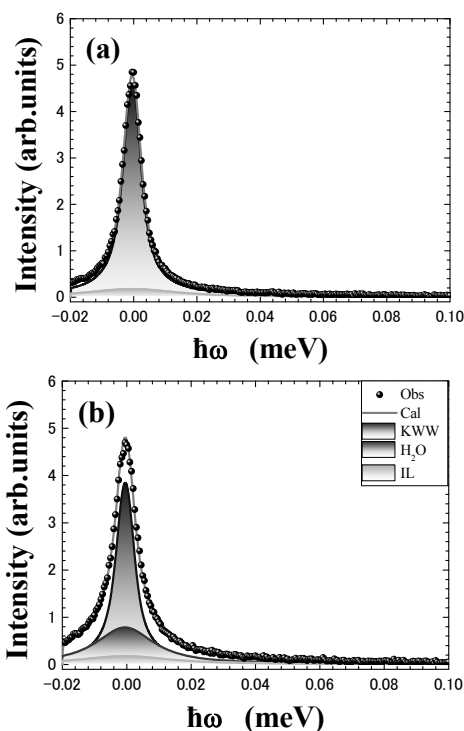


Fig. 7. QENS spectra and fitted results of (a) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80.2 \text{ mol}\% \text{D}_2\text{O}$ and (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]\text{-}80.0 \text{ mol}\% \text{H}_2\text{O}$ at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. Q is fixed at $1.18 \text{ } \text{\AA}^{-1}$.

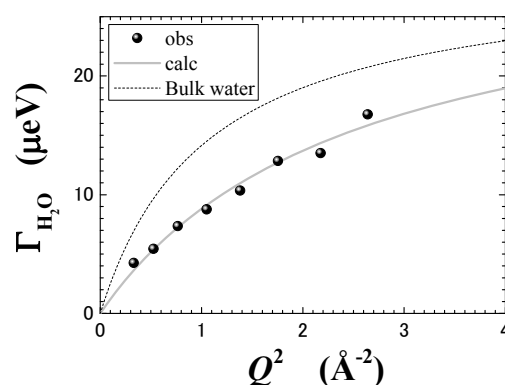


Fig. 8. Q^2 dependence of HWHM, $\Gamma_{\text{H}_2\text{O}}(Q)$, at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. The solid curve reveals that the fitted values are based on a jump diffusion model (see text for details). The broken line represents the $\Gamma_{\text{bulk}}(Q)$ of bulk water at $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ for comparison.

4. おわりに

イオン液体のナノ不均一性を利用して、液体中に現れる“water pocket”の静的構造とそのダイナミクスを明らかにした。ゆるく閉じ込められるユニークな“water pocket”の特徴は (i) 単分散, (ii) 形状可変, (iii) 弱い水素結合, (iv) 不凍水, (v) 遅い拡散, (vi) 長い寿命などである。バルク水と全く異なるこれらの特性はタンパク質中の不凍水の挙動を理解する上で、重要な指針となる。

“Water pocket”の特異性を理解するために、我々は水の濃度で不連続に変化する液体構造モデルを導入する (Fig. 9)。 $x < x_{IL}$ では、孤立している水や氷の結晶核の臨界サイズに達しない水のクラスターが存在する。ナノドメイン境界に形成される水のクラスターはランダムに生成・消滅するので、それぞれ独立にゆらいでいる。低温で、単独の水分子はイオン液体の結晶化を促進して、イオン液体の結晶構造の中に取り込まれている (『純粋な』イオン液体の結晶構造と水を含んだ結晶構造は異なる)。CEL のエネルギー表面上の小さな谷は水が配位すると深くなると予想される。一方、 $x = x_1$ で、パーコレーション閾値に達し、“water pocket”は消滅する。 $x_1 < x$ の領域では、逆にイオン液体がパーコレートした水に閉じ込められるので、低温で結晶化できない。

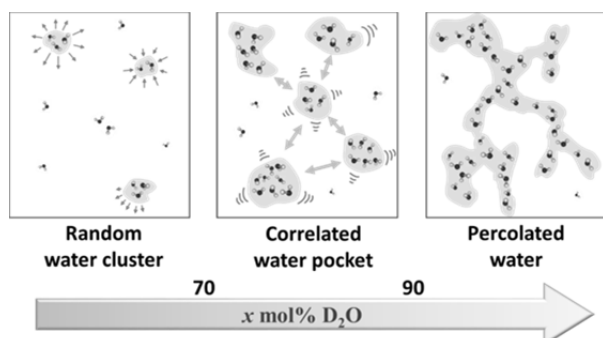


Fig. 9. Schematics of three kinds of the water states in the $[C_4mim][NO_3]$. “Water pocket” at $x_{IL} < x < x_1$ could fluctuate cooperatively. The monodisperse size distribution of the “water pocket” is realized by a crossover behavior from ionic liquid- to water-dominant states.

次に、 $x_{IL} < x < x_1$ の“water pocket”が存在する領域を考える。 $x = x_{IL}$ で、水の凝集体が臨界個数を越えると、“water pocket”間のネットワークが発達して、協同的なゆらぎへと不連続に変化する。ナノドメインのゆらぎを媒体して、単分散な“water pocket”がある距離を保ちながら形成される。“water pocket”近傍の CEL の小さな谷は広く浅く変形し、結晶化を阻害する。一方、孤立した水分子も混在しているため、孤立水が介在する結晶化 (結晶促進)、もしくは、“water pocket”によって引き起こされるアモルファス化 (結晶抑制) が冷却速度に依存して決まる。つまり、イオン液体-水混合系は相反する水が競合する典型的な非平衡液体である。単純な分子であるにもかかわらず、

環境によって水素結合強度や拡散速度を変える点はタンパク質水溶液に良く似ている。

グリーンケミストリで注目されたイオン液体であるが、応用で花開くのはバイオサイエンスなのかもしれない。これまでの固体中のナノスケールの閉じ込めとは異なり、より生体系に近い『ゆるい閉じ込め』効果を利用した『ナノ不均一工学』がこれからの主流になっていくと思われる。

謝辞

防衛大の学生 (重見真千子) に実験を手伝ってもらいました。防衛大の先生 (竹清貴浩, 吉村幸浩) にも協力して頂き、研究が進みました。X 線回折+DSC 同時測定装置の測定と改良で、リガクの岸 證氏, 八坂美穂さん, 佐藤千晶さんにサポートしてもらいました。また、リガクの松本 崇氏には X 線小角散乱実験でお世話になりました。J-PARC の中性子小角散乱実験 (課題番号: 2012B0001) では日本原子力研究開発機構の高田 慎一氏, CROSS 東海の大石一城氏, 鈴木淳市氏に協力してもらいました。J-PARC の QENS 実験 (課題番号: 2017B0011) で CROSS 東海の山田 武氏, J-PARC センターの柴田 薫氏に実験・解析のサポートをもらいました。

参考文献

- [1] C. G. Salzmann *et al.*, Phys. Rev. Lett. **103**, 105701 (2009).
- [2] O. Mishima *et al.*, Nature **314**, 76 (1985).
- [3] O. Mishima, H. E. Stanley, Nature **396**, 329 (1998).
- [4] T. Matsui *et al.*, J. Chem. Phys. **147**, 091101 (2017).
- [5] K. Mochizuki, K. Himoto, M. Matsumoto, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 16419 (2014).
- [6] S. Cukierman, Biochim. Biophys. Acta **1757**, 876 (2006).
- [7] D. Hwang *et al.*, Sci. Rep. **3**, 3520 (2013).
- [8] S. Takahara *et al.*, J. Phys. Chem. B **103**, 5814 (1999).
- [9] S. Takahara *et al.*, J. Phys. Chem. B **109**, 11231 (2005).
- [10] Z. Lei *et al.*, Chem. Rev. **117**, 6633 (2017).
- [11] W. Leitner, Nature **423**, 930 (2003).
- [12] M. Armand *et al.*, Nature Mater. **8**, 621 (2009).
- [13] M. Watanabe *et al.*, Chem. Rev. **117**, 7190 (2017).
- [14] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Padua, J. Phys. Chem. B **110**, 3330 (2006).
- [15] A. Triolo *et al.*, J. Phys. Chem. B **111**, 4641 (2007).
- [16] C. E. S. Bernardes *et al.*, J. Phys. Chem. B **118**, 6885 (2014).
- [17] R. Hayes *et al.*, Chem. Rev. **115**, 6357 (2015).
- [18] R. Shi, Y. Wang, Sci. Rep. **6**, 19644 (2016).
- [19] S. Ozawa *et al.*, Chem. Phys. Lett. **613**, 122 (2014).

- [20] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. **215**, 417 (2016).
- [21] O. Russina *et al.* J. Phys.: Condens. Matter **21**, 424121 (2009).
- [22] Y. Yoshimura *et al.*, J. Phys. Chem. B **119**, 8146 (2015).
- [23] D. R. MacFarlane *et al.*, Faraday Discuss. **206**, 9 (2018).
- [24] W. Jiang *et al.*, J. Phys. Chem. B **111**, 4812 (2007).
- [25] C. Schröder *et al.*, J. Chem. Phys. **127**, 234503 (2007).
- [26] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. **210**, 200 (2015).
- [27] S. Tsuzuki *et al.*, J. Phys. Chem. B **112**, 7739 (2008).
- [28] Y. Yoshimura *et al.*, J. Sol. Chem. **43**, 1509 (2014).
- [29] T. Aarii *et al.*, Thermochim. Acta **325**, 151 (1999).
- [30] A. Kishi *et al.*, J. Appl. Poly. Sci. **111**, 476 (2009).
- [31] H. Abe *et al.*, ChemPhysChem **17**, 1136 (2016).
- [32] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. **241**, 301 (2017).
- [33] T. Takekiyo *et al.*, J. Phys. Chem. B **116**, 11092 (2012).
- [34] H. Abe *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **5**, 1175 (2014).
- [35] H. Abe *et al.*, JPS Conf. Proc. **8**, 033001 (2015).
- [36] M. V. Petoukhov *et al.*, J. Appl. Cryst. **45**, 342 (2012).
- [37] H. Abe, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 094601 (2007).
- [38] S. Hashimoto, Acta Crystallogr. A **43**, 481 (1987).
- [39] S. Hashimoto *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **54**, 3796 (1985).
- [40] K. D. Kim *et al.*, Sci. Rep. **7**, 44435 (2017).
- [41] D. Shin *et al.*, Nature Commun. **10**, 286 (2019).
- [42] M. Kofu *et al.*, J. Phys. Chem. B **117**, 2773 (2013).
- [43] M. Kofu *et al.*, J. Chem. Phys. **143**, 234502 (2015).
- [44] H. Abe *et al.*, J. Mol. Liq. **264**, 54 (2018).
- [45] H. Abe *et al.*, submitted to J. Mol. Liq.
- [46] G. Paradossi *et al.*, J. Phys. Chem. B **107**, 8363 (2003).
- [47] P. Le *et al.*, J. Phys. Chem. C **121**, 12826 (2017).
- [48] S. Singwi *et al.*, Phys. Rev. **119**, 863 (1960).
- [49] J. Teixeira *et al.*, Phys. Rev. A **31**, 1913 (1985).
- [50] 山口敏男, 吉田亨次, RADIOISOTOPES **63**, 331 (2014).